

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04980051 **Image available**
ACICULAR CRYSTAL STRUCTURE AND ITS MANUFACTURE

PUB. NO.: 07-272651 **JP 7272651** A]
PUBLISHED: October 20, 1995 (19951020)
INVENTOR(s): HARADA HIROTSUGU
APPLICANT(s): MITSUBISHI ELECTRIC CORP [000601] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 06-061903 [JP 9461903]
FILED: March 31, 1994 (19940331)
INTL CLASS: [6] H01J-037/065
JAPIO CLASS: 42.3 (ELECTRONICS -- Electron Tubes); 46.2 (INSTRUMENTATION
 -- Testing)
JAPIO KEYWORD: R003 (ELECTRON BEAM); R020 (VACUUM TECHNIQUES)

ABSTRACT

PURPOSE: To form acicular crystals having very small diameters used for a precision measuring instrument, a micromachine, a vacuum microelectronics, an electron microscope, etc., without using a technique of forming micropatterns.

CONSTITUTION: A barrier layer 4 on the bottom part of a circular opening part 5 within an anodically oxydized film 3 formed on a silicon substrate 1 is eliminated, a metal layer 6 is formed on the bottom part and by means of a VLS method silicon acicular crystals 8 are grown. Then, the anodically oxydized film 3 is eliminated and divided into predetermined forms. Thus, acicular crystals having diameters of 0.01.mu.m to 0.02.mu.m can be manufactured.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-272651

(43) 公開日 平成7年(1995)10月20日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 J 37/065

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平6-61903

(22) 出願日

平成6年(1994)3月31日

(71) 出願人 000006013

三菱電機株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目2番3号

(72) 発明者 原田 弘嗣

京都府長岡京市馬場園所1番地 三菱電機
株式会社管球製作所内

(74) 代理人 弁理士 大岩 増雄

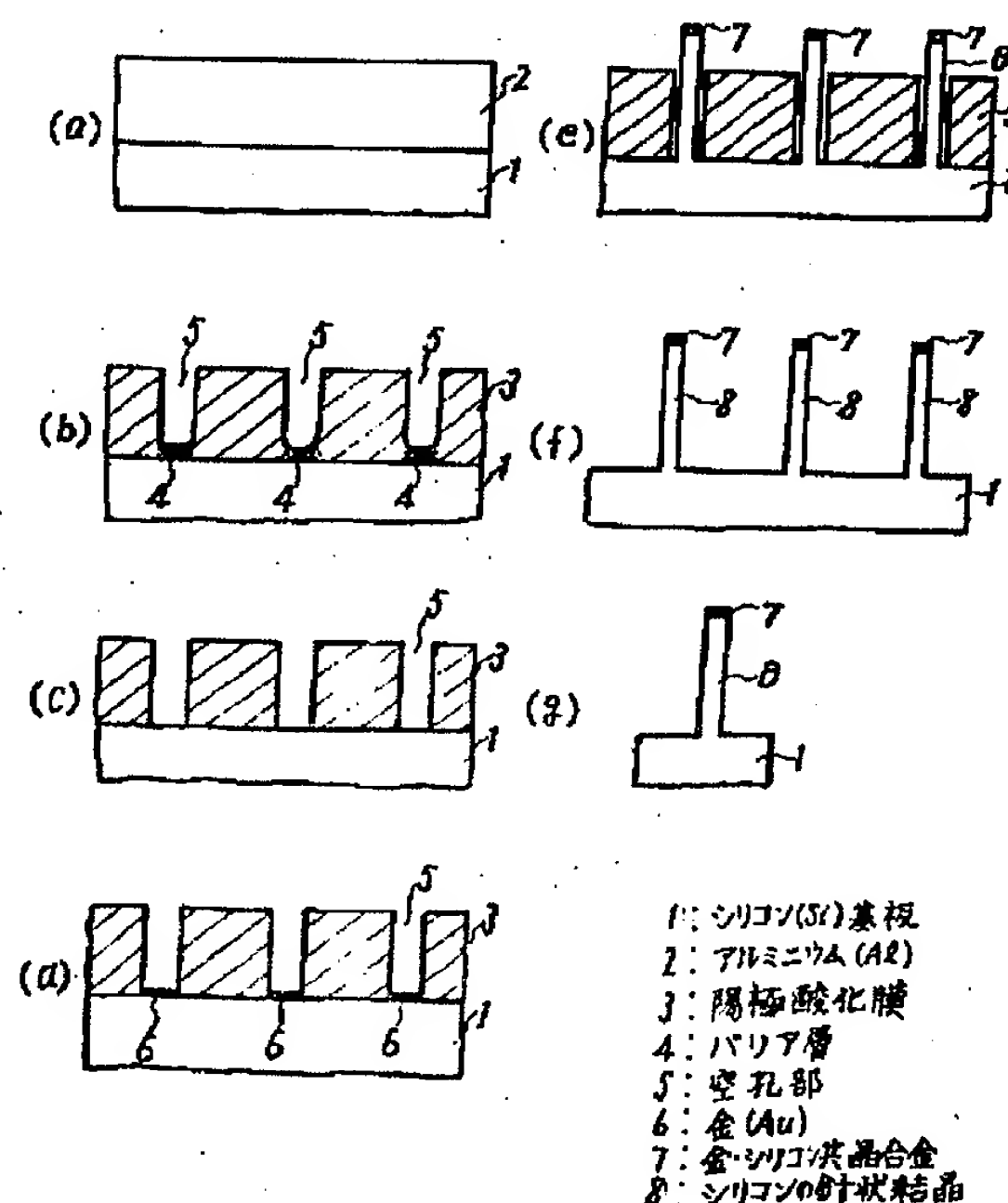
(54) 【発明の名称】 針状結晶構造とその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 精密計測機器用探針、マイクロマシーン、真空マイクロエレクトロニクス、電子顕微鏡等に用いられる微小径の針状結晶を微細パターンの形成技術を用いることなく形成する。

【構成】 シリコン基板1上に形成した陽極酸化膜3中の空孔部5の底部のバリア層4を除去し、その底部に金6の層を形成してVLS法によりシリコンの針状結晶8を成長させる。その後、陽極酸化膜3を除去し所望の形状に分割する。

【効果】 $0.01\mu\text{m}$ ~ $0.02\mu\text{m}$ 径の針状結晶が製造できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン基板の主面上にアルミニウムまたはアルミニウム合金膜を形成する工程、該アルミニウムまたはアルミニウム合金膜を陽極酸化膜に変換する工程、該陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層を除去して該シリコン基板の表面を露出する工程、該空孔部内の露出したシリコン基板上にシリコンと共晶合金が形成可能な金属層を形成する工程、該空孔部の金属層形成部にVLS (Vapor Liquid Solid) 法によりシリコンの針状結晶を成長させる工程を含むことを特徴とする針状結晶構造の製造方法。

【請求項2】 シリコン基板の主面上にシリコン酸化膜を形成する工程、該シリコン酸化膜を所望のパターンのシリコン基板表面を露出させるよう除去する工程、該露出したシリコン基板の主面上にアルミニウムまたはアルミニウム合金膜を形成する工程、該アルミニウムまたはアルミニウム合金膜を陽極酸化膜に変換する工程、該陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層を除去して該シリコン基板の表面を露出する工程、該空孔部内の露出したシリコン基板上にシリコンと共晶合金が形成可能な金属層を形成する工程、該空孔部の金属層形成部にVLS (Vapor Liquid Solid) 法によりシリコンの針状結晶を成長させる工程を含むことを特徴とする針状結晶構造の製造方法。

【請求項3】 請求項1または請求項2記載の針状結晶構造の製造方法において、陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層を除去して該シリコン基板の表面を露出する工程を、陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層を選択的に除去して該シリコン基板の表面を露出する工程としたことを特徴とする針状結晶構造の製造方法。

【請求項4】 請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の針状結晶構造の製造方法において、シリコンの針状結晶を成長させる工程の後に、該針状結晶の先端部に存在する金属とシリコンとの共晶合金の少なくとも一部を除去するか、または除去する際に同時に先端部を鋭角化する工程を含むことを特徴とする針状結晶構造の製造方法。

【請求項5】 請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の針状結晶構造の製造方法において、シリコンの針状結晶を成長させる工程の後に、陽極酸化膜の少なくとも一部を除去する工程を含むことを特徴とする針状結晶構造の製造方法。

【請求項6】 請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の針状結晶構造の製造方法において、シリコンの針状結晶を成長させる工程の後に、シリコン基板を所望の形状に分割する工程を含むことを特徴とする針状結晶構造の製造方法。

【請求項7】 請求項1乃至請求項6のいずれか1項に記載の針状結晶構造の製造方法において、シリコンと共

晶合金が形成可能な金属は、金、白金、パラジウム、ニッケル、銀、銅のいずれかであることを特徴とする針状結晶構造の製造方法。

【請求項8】 請求項1乃至請求項7のいずれか1項に記載の針状結晶構造の製造方法により製造した針状結晶構造。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 主として精密計測機器用探針、マイクロマシーン、真空マイクロエレクトロニクス等の分野に用いられる針状結晶構造とその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 走査型トンネル電子顕微鏡あるいは原子間力顕微鏡等の探針には先端が非常に鋭利であることが要求され、この目的のためには通常金属針の先端を電解研磨する方法が用いられるが、その曲率はせいぜい0.2~0.3 μm の程度である。また、マイクロマシーン、真空マイクロエレクトロニクスの分野で棒状構造、あるいは突起電極を形成することが行われるが、これらは通常写真製版技術を用いて作られるので、その加工精度はやはり0.2~0.3 μm が限界である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 従来の探針の製造方法による探針構造では、加工精度が0.2~0.3 μm であり、さらに微細な構造は得られ難いという欠点があった。

【0004】 本発明の目的は従来よりさらに微細な、例えば0.01 μm レベルの探針構造を得ようとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この発明の請求項1の針状結晶構造の製造方法は、シリコン基板の主面上にアルミニウムまたはアルミニウム合金膜を形成する工程、該アルミニウムまたはアルミニウム合金膜を陽極酸化膜に変換する工程、該陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層を除去して該シリコン基板の表面を露出する工程、該空孔部内の露出したシリコン基板上にシリコンと共晶合金が形成可能な金属層を形成する工程、該空孔部の金属層形成部にVLS (Vapor Liquid Solid) 法によりシリコンの針状結晶を成長させる工程を含むようにしたものである。

【0006】 この発明の請求項2の針状結晶構造の製造方法は、シリコン基板の主面上にシリコン酸化膜を形成する工程、該シリコン酸化膜を所望のパターンのシリコン基板表面を露出させるよう除去する工程、該露出したシリコン基板の主面上にアルミニウムまたはアルミニウム合金膜を形成する工程、該アルミニウムまたはアルミニウム合金膜を陽極酸化膜に変換する工程、該陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層を除去して該シリ

3

コン基板の表面を露出する工程、該空孔部内の露出したシリコン基板上にシリコンと共晶合金が形成可能な金属層を形成する工程、該空孔部の金属層形成部にVLS (Vapor Liquid Solid) 法によりシリコンの針状結晶を成長させる工程を含むようにしたものである。

【0007】この発明の請求項3の針状結晶構造の製造方法は、請求項1または2において、陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層を除去して該シリコン基板の表面を露出する工程を、陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層を選択的に除去して該シリコン基板の表面を露出する工程としたものである。

【0008】この発明の請求項4の針状結晶構造の製造方法は、請求項1乃至3のいずれか1項において、シリコンの針状結晶を成長させる工程の後に、該針状結晶の先端部に存在する金属とシリコンとの共晶合金の少なくとも一部を除去、または除去の際同時に先端部を鋭角化する工程を含むようにしたものである。

【0009】この発明の請求項5の針状結晶構造の製造方法は、請求項1乃至4のいずれか1項において、シリコンの針状結晶を成長させる工程の後に、陽極酸化膜の少なくとも一部を除去する工程を含むようにしたものである。

【0010】この発明の請求項6の針状結晶構造の製造方法は、請求項1乃至5のいずれか1項において、シリコンの針状結晶を成長させる工程の後に、シリコン基板を所望の形状に分割する工程を含むようにしたものである。

【0011】この発明の請求項7の針状結晶構造の製造方法は、請求項1乃至6のいずれか1項において、シリコンと共晶合金が形成可能な金属として、金、白金、パラジウム、ニッケル、銀、銅の金属を選択的に用いるようにしたものである。

【0012】この発明の請求項8の針状結晶構造は、請求項1乃至7のいずれか1項に記載の針状結晶構造の製造方法により製造したものである。

【0013】

【作用】この発明の請求項1の針状結晶構造の製造方法は、シリコン基板の主面上にアルミニウムまたはアルミニウム合金膜を形成し、該アルミニウムまたはアルミニウム合金膜を陽極酸化膜に変換し、該陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層を除去して該シリコン基板の表面を露出し、該空孔部内の露出したシリコン基板上にシリコンと共晶合金が形成可能な金属層を形成し、該空孔部の金属層形成部にVLS (Vapor Liquid Solid) 法によりシリコンの針状結晶を成長させる。

【0014】この発明の請求項2の針状結晶構造の製造方法は、シリコン基板の主面上にシリコン酸化膜を形成し、該シリコン酸化膜を所望のパターンのシリコン基板表面を露出するように除去し、該露出したシリコン基板の主面上にアルミニウムまたはアルミニウム合金膜を形

4

成し、該アルミニウムまたはアルミニウム合金膜を陽極酸化膜に変換し、該陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層を除去して該シリコン基板の表面を露出し、該空孔部内の露出したシリコン基板上にシリコンと共晶合金が形成可能な金属層を形成し、該空孔部の金属層形成部にVLS (Vapor Liquid Solid) 法によりシリコンの針状結晶を成長させる。

【0015】この発明の請求項3の針状結晶構造の製造方法は、陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層を除去してシリコン基板の表面を露出する工程で、バリア層の除去を選択的に行う。

【0016】この発明の請求項4の針状結晶構造の製造方法は、シリコンの針状結晶を成長させた後に、針状結晶の先端部に存在する金属とシリコンとの共晶合金の少なくとも一部を除去、または除去の際同時に先端部を鋭角化する。

【0017】この発明の請求項5の針状結晶構造の製造方法は、シリコンの針状結晶を成長させる工程の後に、陽極酸化膜の少なくとも一部を除去する。

【0018】この発明の請求項6の針状結晶構造の製造方法は、シリコンの針状結晶を成長させた後に、シリコン基板を所望の形状に分割する。

【0019】この発明の請求項7の針状結晶構造の製造方法は、シリコンと共晶合金が形成可能な金属を金、白金、パラジウム、ニッケル、銀、銅の金属を選択的に用いる。

【0020】この発明の請求項8の針状結晶構造は、請求項1乃至7のいずれか1項に記載の針状結晶構造の製造方法により製造する。

【0021】

【実施例】

実施例1. 本発明による実施例を図1a～図1gを用いて説明する。図1aにおいて、1はシリコン(Si)基板で、その主面上に蒸着等の方法によりアルミニウム(A1)膜2を形成する。このアルミニウム膜を陽極酸化することにより図1bに示すように陽極酸化膜3に変換する。この陽極酸化膜は図1bに示すように非常に規則正しい空孔部5を有しており、その空孔部5の大きさは用いる電解液の化学成分により決まり、空孔部5間の間隔は印加電圧により決まる(「アルミニウムハンドブック」軽金属協会編、朝倉書店、昭和42年6月発行)。例えば15%の電解浴中で10℃、30Vの印加電圧下で作られる陽極酸化膜中の空孔部の径は120Å(オングストローム)、間隔は490Å(オングストローム)であり、極めて微細な空孔部を規則正しく形成することができる。なお、同時に空孔部底面には約15Å(オングストローム)程度のバリア層4(図1b)が形成される。

【0022】次いで、バリア層4を除去して図1cに示すように空孔部5の部分のシリコン基板表面を露出させ

50

る。バリア層を除去する方法としてはクロム酸系のエッチング液を用いてもよいし、陽極酸化終了後電圧を下げて、電解電流を切った後シリコン基板と対向電極を外部導線で接続して液中で放置することにより除去できることも衆知である。

【0023】次いで、図1 dに示すように空孔部5の露出したシリコン基板1上のシリコンと共晶合金を形成可能な金属、本例では金(Au)6を形成する。金の形成方法としては電解析出による方法であっても、蒸着、スパッタリングのような方法でもよい。蒸着、スパッタリ

10 ングの場合は陽極酸化膜5の表面にも金が形成されるが、以降の針状結晶の成長には影響はない。

【0024】次いでVLS (Vapor Liquid Solid) 法により、図1 eに示すように金6を形成した部分にシリコンの針状結晶8を形成させる。なお、この際、図1 dの金6はシリコンと共晶を作り図1 eに示すように金・シリコン共晶合金7となっている。VLS法の詳細は「結晶工学ハンドブック」(共晶工学ハンドブック編集委員会編、共立出版(株)、昭和51年9月10日)あるいは

20 The Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Crystal Growth and its Application to Silicon" (R.S.Wagner, W.C.Ellis: Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1965, Volume 233, pp. 1053~1064) に述べられている。

【0025】即ち、金・シリコンの共晶温度(400℃)以上の温度で、四塩化ケイ素(SiCl_4)で飽和した水素(H_2)を送り込むと、シリコン原子は金・シリコン合金に溶け込んだ後、下地シリコン結晶上に析出して行く。その成長速度は温度により決まり、例えば800℃では1 μm /分にもなる。また、金以外の白金

30 (Pt)、パラジウム(Pd)、ニッケル(Ni)、銀(Ag)、銅(Cu)等でも同様に針状結晶の成長が確認されている。このようにして得られた針状結晶は、その径が陽極酸化膜の空孔部の大きさで決まるので、前述のごとく150Å(オングストローム)という極めて細かい形状のものとなる。この径は印加電圧により決まるので電圧を下げればさらに細かい径のものを得ることができる。また、長さについては結晶の成長時間、温度の設定を変えることにより長、短所望のものを得ることができる。このようにして、従来の微細パターンの形成技

40

6

【0027】実施例3. 図3は、針状結晶先端部の金・シリコン共晶合金7が無い方が望ましい場合の例であり、例えば、イオンエッチングの方法により先端部を鋭角な形状にしながらエッチングすることも可能である。

【0028】実施例4. 図4 a~図4 dは針状結晶をシリコン基板の特定の場所のみに選択的に形成する場合の例である。図4 aは陽極酸化膜3を形成した後、針状結晶を形成したい部分の空孔部5'を除き他の部分はフォトレジスト9で覆う。これは通常行われている写真製版技術により容易に可能である。次いで、このフォトレジスト9をマスクとしてバリア層4を除去し(図4 b)、次いで金6を形成(図4 c)した後、フォトレジスト9を除去し、VLS法を行うことにより、図4 dに示すように特定の空孔部5'の部分のみに針状結晶8を形成できる。従って、この製造方法によれば、所望のパターンのシリコン基板面を露出させることができる。なお、この空孔部5'は単一でなく複数であってもよい。

20 【0029】実施例5. 図5 a~図5 dは選択的に針状結晶を形成する他の方法の例である。図5 aはシリコン基板1上にシリコン酸化膜(SiO_2)10を所望の形状に形成した場合の上面図で、図5 bは図5 aのA-Aの線に沿って見た場合の断面図である。シリコン酸化膜10をシリコン基板1上の全面に形成した後、その上に写真製版技術により所望のパターンにフォトレジストを形成し、フォトレジストをマスクにして、例えば、弗酸でエッチングすることによりシリコン酸化膜を除去し、次いでフォトレジストを除去することにより容易に図5 a、図5 bの構造が得られる。

30 【0030】図5 bの状態からアルミニウム膜を形成し、陽極酸化を行うことにより図5 cの構造の陽極酸化膜3が得られる。この構造でバリア層4を除去し、図1の例と同様に金を形成し、VLS法を行うことにより図5 dに示すように、シリコン酸化膜10で覆われた部分の空孔部5の部分にはシリコン基板1が露出されないのでシリコンの針状結晶は成長せず、所望のパターンに対応した空孔部5'の部分のみに針状結晶が成長する。

40 【0031】なお、この実施例では、所望の形状に対応した空孔部5'の部分のみに針状結晶が成長するようにしたが、実施例4の製造方法を用いて、所望のパターンに対応した空孔部5'の部分の内の所定の部分のみに針状結晶を成長させるようにしてもよい。

【0032】実施例6. 上記実施例4及び実施例5では、図4 dと図5 dに示すように陽極酸化膜3があるが、実施例2と同様に、用途に応じて、例えば、クロム酸系のエッチング液で陽極酸化膜3の一部または全部を除去してもよい。また、図1 gまたは図2のように分割してもよい。また、実施例3と同様に図3に示すように先端部を鋭角の形状にしてもよい。

【0033】

50 【発明の効果】以上のように、この発明の請求項1の針

7

状結晶構造の製造方法によれば、シリコン基板の主面上の陽極酸化膜の空孔部にVLS法によりシリコンの針状結晶を成長させるようにしたので、微細な針状結晶構造が容易に得られる効果がある。

【0034】この発明の請求項2の針状結晶構造の製造方法によれば、シリコン基板の所定のパターン面のみの陽極酸化膜の空孔部にVLS法によりシリコンの針状結晶を成長させるようにしたので、所定のパターン面のみ微細な針状結晶構造が容易に得られる効果がある。

【0035】この発明の請求項3の針状結晶構造の製造方法によれば、陽極酸化膜の空孔部の底面に存在するバリア層の除去を選択的に行うようにしたので、所望の箇所のみ微細な針状結晶構造が容易に得られる効果がある。

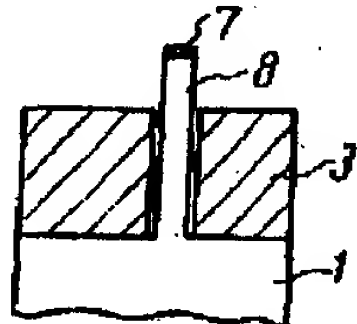
【0036】この発明の請求項4の針状結晶構造の製造方法によれば、針状結晶の先端部に存在する金属とシリコンとの共晶合金の少なくとも一部を除去、または除去の際同時に先端部を鋭角化するようにしたので、針状結晶構造の用途に応じた微細な針状結晶構造が容易に得られる効果がある。

【0037】この発明の請求項5の針状結晶構造の製造方法によれば、シリコンの針状結晶を成長させた後に、陽極酸化膜の少なくとも一部を除去するようにしたので、針状結晶構造の用途に応じた微細な針状結晶構造が容易に得られる効果がある。

【0038】この発明の請求項6の針状結晶構造の製造方法によれば、シリコンの針状結晶を成長させた後に、シリコン基板を所望の形状に分割するようにしたので、針状結晶構造の用途に応じた微細な針状結晶構造が容易に得られる効果がある。

【0039】この発明の請求項7の針状結晶構造の製造

【図2】



8

方法によれば、シリコンと共晶合金が形成可能な金属を金、白金、パラジウム、ニッケル、銀、銅の金属を選択的に用いるようにしたので、針状結晶構造の用途に応じた微細な針状結晶構造が容易に得られる効果がある。

【0040】この発明の請求項8の針状結晶構造によれば、この発明の針状結晶構造の製造方法により製造するようにしたので、微細な針状結晶構造が容易に得られる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1による針状結晶構造の製造工程を示す断面図である。

【図2】本発明の実施例2による針状結晶構造の断面図である。

【図3】本発明の実施例3による針状結晶構造の断面図である。

【図4】本発明の実施例4による針状結晶構造の製造工程を示す断面図である。

【図5】本発明の実施例5による針状結晶構造の製造工程を示す平面図および断面図である。

【符号の説明】

1 シリコン(Si)基板

2 アルミニウム(Al)

3 陽極酸化膜

4 バリア層

5、5' 空孔部

6 金(Au)

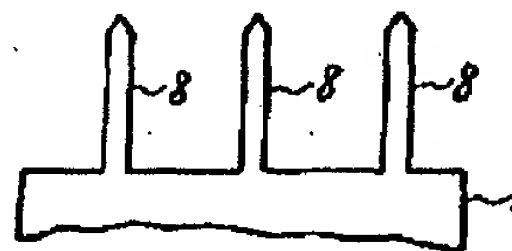
7 金・シリコン共晶合金

8 シリコンの針状結晶

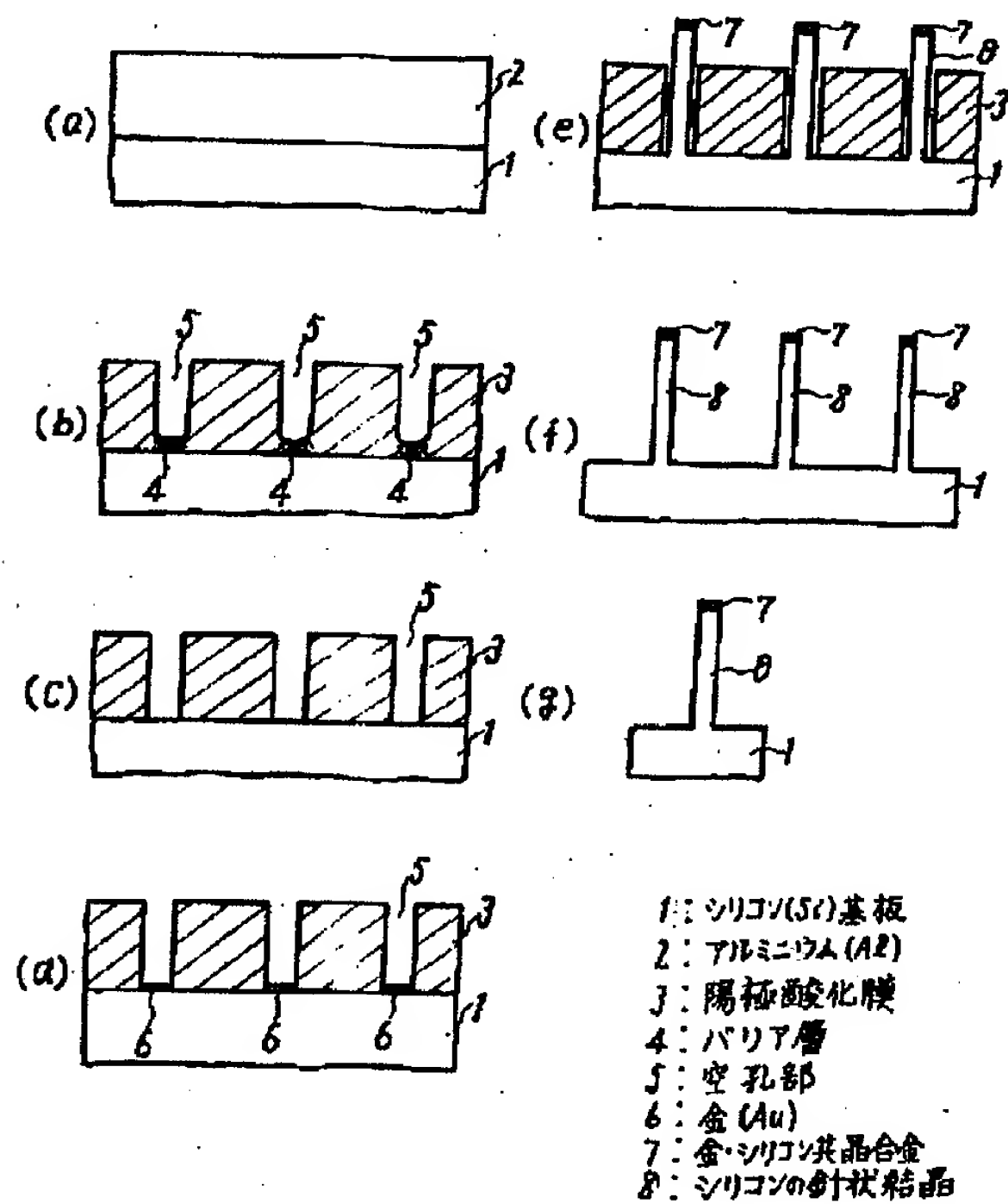
9 フォトレジスト

10 シリコン酸化膜(SiO₂)

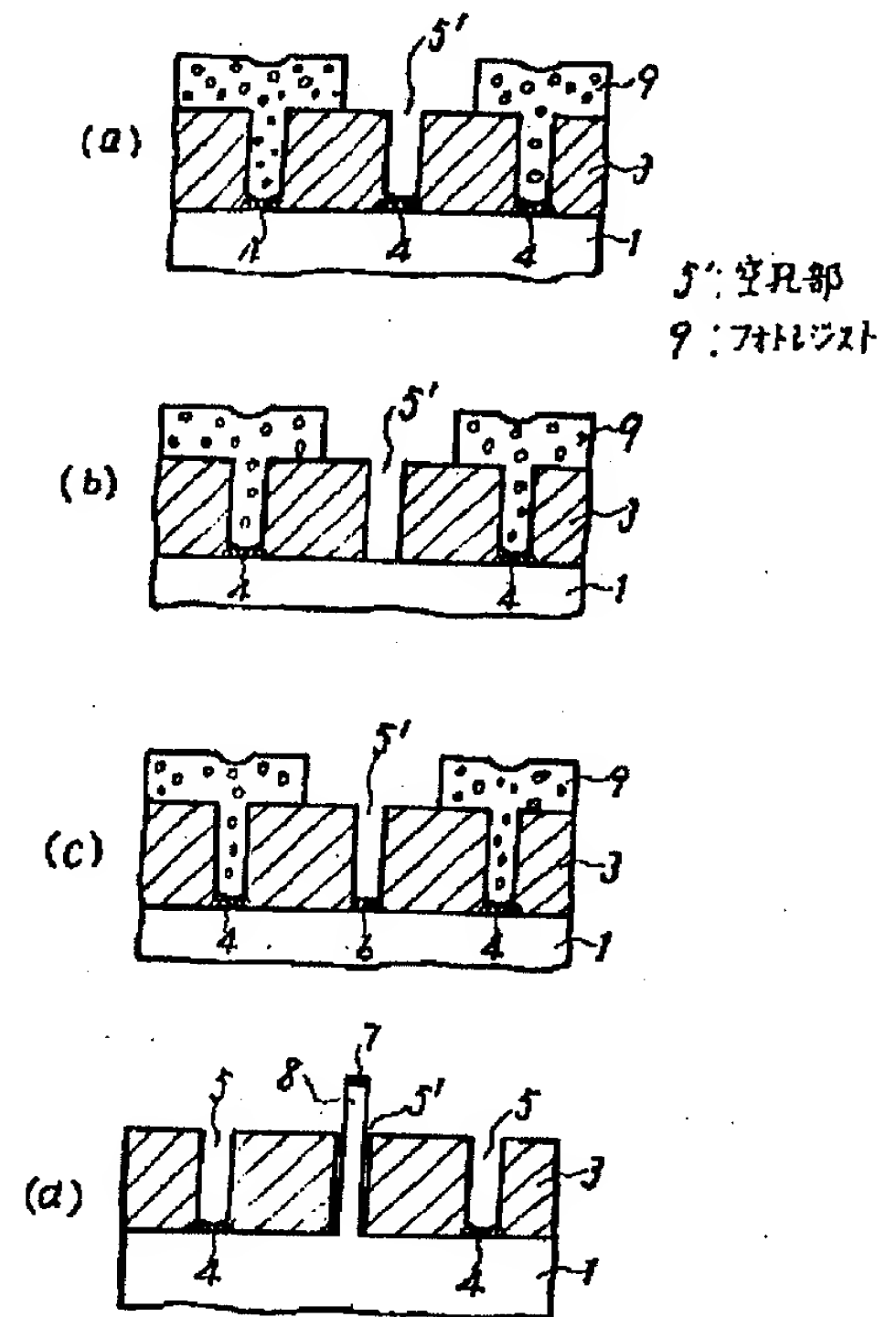
【図3】



【図1】



【図4】



【図5】

